

N° D'ORDRE
39

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie Industrielle)

PAR

Emile CHAIX

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse. - ACTION DES HYPOCHLORITES ALCALINS EN MILIEU ACIDE SUR LES MATIÈRES COLORANTES

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ : LE MERCERISAGE

Soutenues le 15 Juillet 1927, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER...	<i>Président.</i>
A. SEYEWETZ.	} <i>Examineurs.</i>
F. COUTURIER	

LYON
IMPRIMERIES REUNIES
Rue Rachais, 33-35

1927

ACTION DES HYPOCHLORITES ALCALINS

· en milieu acide sur les matières colorantes

N° D'ORDRE
39

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie Industrielle)

PAR

Emile CHAIX

Ingenieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse. - ACTION DES HYPOCHLORITES ALCALINS EN MILIEU ACIDE SUR LES MATIÈRES COLORANTES

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ : LE MERCERISAGE

Soutenues le 15 Juillet 1927, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER...	<i>Président.</i>
A. SEYEWETZ.	} <i>Examineurs.</i>
F. COUTURIER	

LYON
IMPRIMERIES REUNIES
Rue Rachais, 33-35

1927

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KEHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I. — R. DUBOIS, ✱,  I., ✱. — GÉRARD, O. ✱,  I., ✱ C. —
RIGOLLOT, ✱,  I., — VAUTIER,  I. — LE VAVASSEUR, ✱,  I.

Professeurs titulaires

MM. DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut, *Géologie*.
KEHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut, *Zoologie*.
OFFRET, ✱,  I., ✱, *Minéralogie théorique et appliquée*.
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
MASCART, ✱,  I., ✱, *Astronomie physique*.
GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE,  I., ✱✱, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
MEUNIER, ✱,  I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER,  I., ✱, *Chimie agricole*.
BEAUVERIE, ✱,  I., ✱ C, *Botanique*.
THOVERT, ✱,  I., ✱, *Physique*.
CARDOT, *Physiologie générale et comparée*.
VANÉY, ✱,  I., *Zoologie*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale*.
JOB,  I., *Chimie physique*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. H. DOUIN, *Botanique*.
DÉJARDIN, *Physique*.
LEMARCHANDS, *Chimie industrielle*.
RICHE,  I., *Géologie*.
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN, (F.),  I., *Géologie agricole*.
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie*.
PELOSSE,  I., *Sériciculture*.
CLÉMENT,  I., ✱, *Physiologie*.
DONCIEUX,  I., P. C. N. Supérieur.
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles*.



Secrétaire

M^{me} NETIEN, .

A MONSIEUR L. MEUNIER

*Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences
de Lyon,
Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle
de Lyon,
Chevalier de la Légion d'Honneur.*

Hommage de profond respect et de
vive reconnaissance.

A MONSIEUR A. SEYEWETZ

*Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Lyon,
Sous-Directeur à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon,
Chevalier de la Légion d'Honneur.*

Hommage de profonde reconnaissance
et de vive sympathie.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ACTION DES HYPOCHLORITES ALCALINS

SUR LES MATIÈRES COLORANTES

INTRODUCTION

Les oxydants et les réducteurs sont des produits couramment employés dans l'industrie de la teinture et de l'impression, pour de nombreux usages et, en particulier, pour la destruction des matières colorantes fixées sur fibres.

Les réactions engendrées par les réducteurs sont simples : elles se bornent à la fixation d'hydrogène sur les radicaux incomplets qui constituent le chromophore en donnant, soit un composé partiellement réduit pouvant régénérer la matière colorante initiale par oxydation et que l'on appelle leucobase, soit un produit de réduction plus avancée, correspondant à la destruction totale du chromophore.

Par contre, l'action des oxydants est très complexe et varie avec la nature de l'agent employé.

Jusqu'ici, les produits de l'action des oxydants sur les matières colorantes ont été peu étudiés et les travaux se rapportant à cette question se bornent à quelques cas particuliers.

Dans le présent travail, nous avons entrepris l'étude systématique des produits qui prennent naissance dans la décoloration à froid des matières colorantes nitrées et azoïques par les hypochlorites alcalins en milieu acide.

Cette étude permettra de concevoir un emploi plus judicieux des hypochlorites alcalins pour la destruction des matières colorantes sur les fibres teintées.

Outre cela, au point de vue théorique, elle montrera l'influence des différents substituants dans l'action chlorurante et oxydante des hypochlorites alcalins sur les dérivés nitrés du benzène et du naptalène. Enfin, pour les colorants azoïques, elle semble prouver que l'acide hypochloreux donne une réaction générale, quelle que soit la forme et la nature de la chaîne azoïque.

L'exposé de ce travail comprendra deux parties concernant : l'une les dérivés nitrés, l'autre les dérivés azoïques ; chacune d'elle étant divisée en exposition de la partie expérimentale et discussion des résultats obtenus.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Lyon, sous la direction de M. Seyewetz, Sous-Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle, dont les conseils me furent précieux au cours de mes recherches et auquel j'adresse mes bien vifs remerciements.

Je tiens aussi à adresser le témoignage de ma profonde gratitude à M. le professeur Meunier, Directeur adjoint de l'Ecole de chimie industrielle, qui m'a procuré les moyens de travailler dans ses laboratoires de recherches et m'a sans cesse donné les encouragements les plus précieux.

La Compagnie des Matières Colorantes de Saint-Clair-du-Rhône et son Directeur commercial, M. Vignon, trouveront ici l'expression de mes remerciements sincères pour le stage qu'elle m'a permis d'exécuter dans ses laboratoires.

Enfin, je suis heureux d'exprimer ma vive gratitude à la « Carte de Nuances » de la Fédération de la Soie et, en particulier, à son président, M. Henry Bertrand, dont la grande générosité m'a permis d'effectuer ces recherches,

PREMIÈRE PARTIE

Action des hypochlorites alcalins en milieu acide sur les colorants nitrés

CHAPITRE PREMIER

Les phénols et amines nitrées, qui sont des matières colorantes très simples, constituent en outre des produits de destruction des colorants des autres groupes.

Aussi, nous nous sommes proposé d'étudier les produits de l'oxydation des phénols et amines nitrés suivants :

p. et o. Nitrophénol,
Dinitrophénol (1.2.4.),
Trinitrophénol (1.2.4.6.),
Dinitro α naphtol (jaune de Martius),
Dinitro α naphtol sulfonique (jaune naphtol S.),
o. m. et p. Nitraniline,
Dinitraniline,
Trinitraniline,
Dinitro-diphénylamine,
Tétranitro-diphénylamine,
Hexanitro-diphénylamine,
Acide picramique.

Par l'examen des produits qui prennent naissance dans la réaction de l'acide hypochloreux sur ces substances,

nous avons pu déterminer l'influence des divers substituants et arriver ainsi à une règle générale.

MODE OPÉRATOIRE. — Nous avons opéré d'une manière absolument semblable pour tous les dérivés nitrés précédemment cités :

Nous avons fait réagir peu à peu une solution titrée d'hypochlorite de soude marquant 28° chlorométriques, sur les dérivés nitrés, en fine suspension dans l'eau chlorhydrique, à une température comprise entre 15° et 20°.

Pour cela, les nitrophénols sont dissous à saturation dans l'eau bouillante, puis la solution est brusquement refroidie à la température ordinaire par addition de glace et on trouble la cristallisation par une violente agitation, de façon à obtenir de très petits cristaux.

On ajoute alors une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à un volume déterminé d'hypochlorite de soude, qu'on renouvelle dès que ce produit a été utilisé. L'hypochlorite est alors coulé lentement dans le dérivé nitré, en assurant, par une agitation mécanique énergique, le contact de l'hypochlorite avec la suspension du dérivé nitré et en refroidissant éventuellement le mélange réactionnel pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 20°.

L'addition d'hypochlorite est prolongée tant que cet oxydant est absorbé; on en ajoute finalement un petit excès pour avoir une odeur franche et persistante d'acide hypochloreux,

MONONITROPHENOLS

Paranitrophénol :



Kollrep (1) a étudié l'action de l'hypochlorite de chaux sur le paranitrophénol, dans le but de préparer ses dérivés chlorés, mais non au point de vue de son action oxydante. Il a obtenu le dérivé monochloré (1,4,2), fondant à 110°, et le dérivé dichloré (1,4,2,6), fondant à 125°.

En faisant agir l'hypochlorite de soude sur le paranitrophénol dans les conditions que nous avons indiquées ci-dessus, le dérivé nitré étant en suspension dans l'eau acide, nous avons isolé au début de la réaction, les dérivés chlorés obtenus par Kollrepp.

Le précipité en suspension, qui est d'abord jaune, devient blanc, ce qui correspond à sa transformation en dérivé chloré, puis le précipité se dissout peu à peu et l'on perçoit alors l'odeur caractéristique de chloropicrine, en même temps qu'il y a dégagement d'acide carbonique.

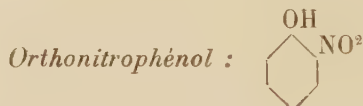
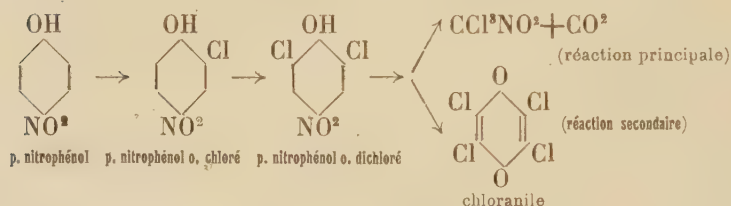
Lorsqu'il y a excès persistant d'hypochlorite, on obtient finalement un produit goudronneux surnageant un liquide incolore, dans lequel on peut caractériser la présence d'acide nitrique.

Le produit goudronneux soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau donne un liquide incolore, chloré et nitré, bouillant à 111°, que nous avons identifié avec la chloropicrine. L'eau d'entraînement contient quelques aiguilles de p. nitrophénol o. dichloré.

(1) KOLLREPP, *Annalen der Chemie*, 1886, t. 234, p. 2.

Le résidu de la distillation est formé, en majeure partie, de p. nitrophénol o. dichloré qu'on élimine par traitement avec une solution très diluée de carbonate de soude et d'une petite quantité d'un corps jaune, chloré, non azoté, d'odeur quinonique, insoluble dans l'eau et les acides ayant des propriétés oxydantes et que nous avons identifié avec le chloranile.

En résumé, nous avons donc eu les réactions suivantes :



L'orthonitrophénol, placé dans les mêmes conditions que le p. nitrophénol, ne réagit que très lentement. Dès le début de la réaction, il se forme des gouttelettes huileuses, sans qu'on perçoive d'ailleurs l'odeur de chloropicrine.

La solution étherée de cette huile donne, par évaporation fractionnée, d'abord de l'o. nitrophénol fondant à 44°, puis des cristaux qui, recristallisés, fondent à 120°; c'est un phénol nitré, chloré, que nous avons identifié avec l'o. nitrophénol dichloré 1,2,4,6.

Malgré un défaut d'hypochlorite, nous n'avons pu obtenir de dérivé monochloré.

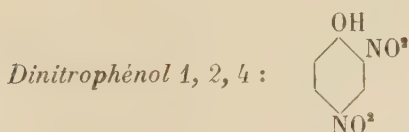
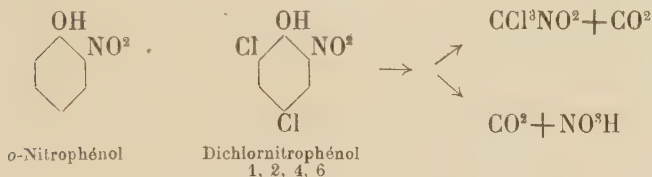
Par une agitation violente, la réaction se poursuit très lentement et il y a d'abord transformation presque totale en dérivé dichloré. Cette transformation est accompagnée

d'un faible dégagement d'acide carbonique et de la production d'une petite quantité de chloropierine.

En prolongeant l'addition d'hypochlorite, le dérivé dichloré se transforme en une huile qui se dépose contre les parois du récipient. Même après vingt-quatre heures, en présence d'un fort excès d'hypochlorite, on retrouve encore une notable proportion de nitrophénol dichloré et une faible quantité d'o. nitrophénol non oxydé ni chloré.

Nous avons reconnu que cette huile est constituée, en majeure partie, par de la chloropierine séparable par entraînement à la vapeur d'eau. Le liquide aqueux contient un peu d'acide nitrique.

La réaction de l'acide hypochloreux à froid sur l'orthonitrophénol est une réaction excessivement lente qui donne naissance aux composés suivants :



Le dinitrophénol 1,2,4, en suspension dans l'eau chlorydrique, donne, par addition d'hypochlorite, un dégagement immédiat et abondant d'acide carbonique et, en même temps, l'odeur de chloropierine apparaît.

La couleur jaune du dinitrophénol disparaît peu à peu au fur et à mesure de l'addition d'eau de Javel, et, lorsque le produit en suspension est devenu blanc, son point de

fusion, après purification par cristallisation dans l'eau bouillante, est de 96°. Nous l'avons identifié avec le dinitrophénol o. chloré 1,2,4,6. Jusqu'à ce moment, il n'y a pas trace d'acide nitrique dans la liqueur.

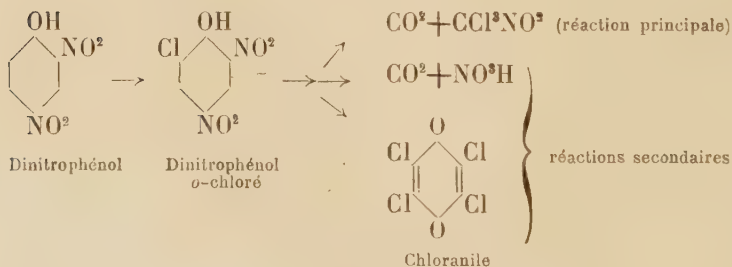
En poursuivant l'addition d'hypochlorite de soude, le précipité blanc se dissout peu à peu, avec un abondant dégagement d'acide carbonique et formation de gouttelettes huileuses.

Quand on a un excès persistant d'hypochlorite, on obtient finalement un gaz qui est de l'acide carbonique, un liquide aqueux et une huile.

Le liquide aqueux contient de l'acide nitrique, mais aucun produit organique.

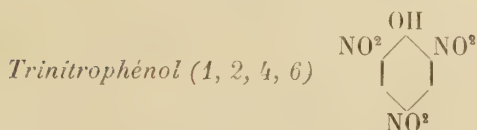
L'huile, entraînée à la vapeur d'eau, donne de la chloropierine et quelques cristaux d'un produit jaune que nous avons identifié avec le chloranile. Le résidu de l'entraînement est formé par du dinitrophénol o. chloré, peu volatil.

On a donc les produits de transformation suivants :



TRINITROPHÉNOL (1, 2, 4, 6)

Synon. Acide picrique.



L'action des hypochlorites sur l'acide picrique a déjà été utilisée par Hofmann (1), Cossa (2) et Stenhouse (3), mais uniquement pour la préparation de la chloropicrine.

Ces auteurs soumettaient le trinitrophénol en suspension dans l'eau, sans addition d'acide, à l'action d'un excès d'une solution concentrée de chlorure de chaux, en laissant la température s'élever vers 40°.

Si l'on soumet l'acide picrique en suspension dans l'eau chlorhydrique à l'action de l'hypochlorite de soude, dans les conditions que nous avons indiquées précédemment, on observe, dès le début de l'addition d'hypochlorite, l'odeur caractéristique de chloropicrine et un dégagement de CO², mais l'hypochlorite n'est absorbé que très lentement et le dégagement gazeux n'est pas en proportion avec l'eau de Javel ajoutée.

Au cours de l'addition, le produit solide en suspension est transformé peu à peu en un brai rougeâtre.

Après addition d'un excès d'hypochlorite, le liquide reste faiblement coloré en jaune, même au bout de vingt-quatre heures.

On obtient finalement de l'acide carbonique, une solution et un brai.

Le liquide aqueux ne contient ni acide nitrique ni produit organique.

(1) HOFMANN, *Annalen der Chemie.* t. 139, p. 111.

(2) COSSA, J. (1872), 298.

(3) STENHOUSE, *Annalen der Chemie*, t. 66, p. 241.

Le brai, lavé à l'eau pour enlever la faible quantité d'acide picrique n'ayant pas réagi, donne, par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, de la chloropicrine et un résidu solide brun.

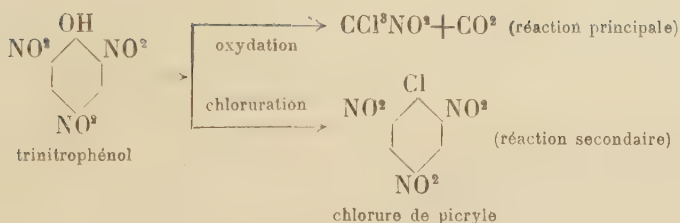
Ce résidu, épuisé avec une solution diluée et froide de carbonate de soude, se dissout partiellement en donnant une solution jaune qui, traitée par un acide, précipite une petite quantité d'acide picrique. La partie insoluble dans le carbonate de soude a été identifiée avec le chlorure de picryle (point de fusion 85°, formation de trinitraniline avec le carbonate d'ammoniaque). L'acide picrique, isolé après l'entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, provient vraisemblablement de l'hydrolise d'une partie du chlorure de picryle.

Il y a donc eu partiellement chloruration par remplacement de l'oxhydrile phénolique par Cl, sans destruction du noyau.

Puisque l'élévation de température favorise la formation de chloropicrine, nous avons supposé qu'en refroidissant vers 0° on augmenterait la proportion de chlorure de picryle formé, mais, à cette température, l'hypochlorite n'agit pratiquement plus sur l'acide picrique.

Enfin, il nous a paru intéressant de voir si la formation de chlorure de picryle était un stade intermédiaire entre l'acide picrique et la production de chloropicrine. Or, le chlorure de picryle, mis en suspension dans l'eau acide, n'est pas attaqué par l'hypochlorite de soude à la température ordinaire.

Il se produit vraisemblablement les deux réactions suivantes qui sont du reste très lentes à la température ordinaire.

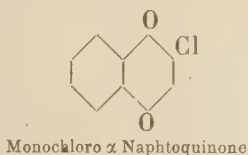
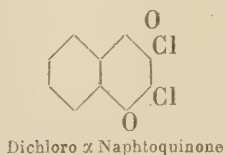


DINITRO 2, 4 α NAPHTOL

Synon. Jaune de Martius.



L'action des oxydants sur le dinitro α naphtol conduit à des résultats très différents, suivant la nature de l'oxydant employé. Bernstein et Semper (1) ont obtenu de l'*acide juglonique* (1 hydroxy, 2,4 dinitro, 5,6 dicarboxylbenzène) en employant l'acide nitrique dilué, vers 40°. L'action à chaud du mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique a permis à Gräbe (1) d'obtenir une dichloro α naphtoquinone (O,Cl,Cl,O, 1,2,3,4,) et à Plagemann (2) d'isoler un peu de monochloro-naphtoquinone (O,Cl,O, 1,2,4,).



(1) BERNSTEN et SEMPER, D. Ch. G., t. 19, p. 168.

(2) GRAEBE, *Annalen der Chemie*. t. 149, p. 3.

(3) PLAGEMANN, D. Ch. G., t. 15, p. 485.

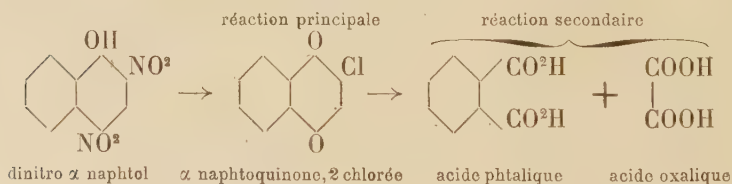
Le dinitro α naphtol étant totalement insoluble en milieu acide et, d'autre part, l'eau de Javel n'agissant que très lentement à la température ordinaire, pour faciliter le contact de l'oxydant et du dérivé nitré, nous avons dissous ce dernier dans le chloroforme et nous avons émulsionné cette solution dans l'eau chlorhydrique.

L'addition d'hypochlorite fait virer peu à peu la couleur de la couche chloroformique du jaune au brun noir et il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses.

L'absorption de l'hypochlorite est très lente et, quand l'excès d'eau de Javel est persistant, on obtient un liquide chloroformique rouge et un liquide aqueux jaune clair renfermant de petites quantités d'acide nitrique.

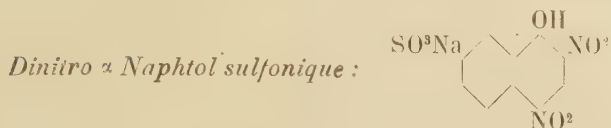
Le liquide chloroformique, évaporé à chaud, laisse une huile rougeâtre qui, par un lavage à l'eau faiblement alcaline, puis à l'eau, donne un produit pâteux jaune brun qui nous a donné, par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, des aiguilles jaune pâle qui, recristallisées dans l'alcool chaud, fondent à 117° . Cette substance, ne renfermant pas d'azote et possédant une odeur quinonique, a été identifiée avec l' α naphthoquinone monochlorée.

L'oxydation à froid du jaune de Martius en milieu chlorhydrique donne donc les composés suivants :



DINITRO α NAPHTOL SULFONIQUE

Synon. Jaune naphtol S.



Ce colorant nitré étant le plus important du groupe, nous avons étudié son oxydation d'une façon plus complète que celle des dérivés précédents.

L'hypochlorite de soude a été ajouté peu à peu dans sa suspension aqueuse acide, comme pour l'acide picrique.

Dès le début de l'addition d'eau de Javel, il se produit un abondant dégagement d'acide carbonique et l'odeur caractéristique de chloropicrine apparaît. Le produit en suspension se dissout peu à peu et, lorsqu'on a excès persistant d'acide hypochloreux, on obtient une liqueur jaunâtre et une huile brunâtre.

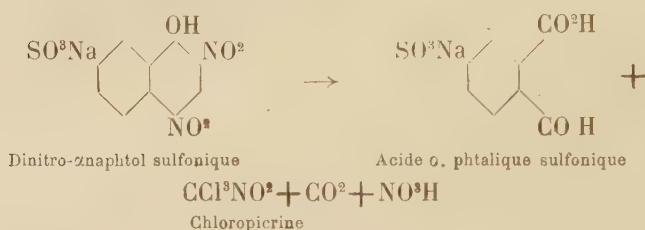
Cette huile, purifiée par distillation, bout à 111°, est chlorée et nitrée; c'est de la chloropicrine.

La liqueur aqueuse contient de l'acide nitrique que nous avons titré par réduction à l'état d'ammoniaque. Le reste de la liqueur, concentré dans le vide, nous a donné, après filtration et lavage à chaud des dépôts de chlorure de sodium, un résidu solide riche en produits organiques. Celui-ci, épuisé par l'alcool, donne une liqueur visqueuse contenant peu de chlorure de sodium que l'on élimine totalement en reprenant le résidu par l'alcool absolu.

Nous avons obtenu un produit qui, chauffé, perd de l'eau vers 120°, puis de l'acide carbonique. Il est soluble dans les alcalis, et contient du soufre à l'état sulfonique. Nous l'avons purifié en préparant son sel d'argent et les résultats du dosage du soufre et de l'argent correspondent à un acide phthalique sulfonique,

	Soufre	Argent
Calculé pour : $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup (CO^2H)^2 \\ \diagdown SO^3Ag \end{matrix}$	9,09 %	30,4 %
Trouvé :	8,67 %	30,05 %

Si la réaction est la suivante :



on doit avoir, en partant de 100 grammes de jaune naphtol S., les quantités suivantes d'acide carbonique, de chloropicroine et d'acide nitrique.

	Quantités théoriques	Quantités trouvées
Acide carbonique....	10,6	14,8
Chloropicroine	38	17
Acide nitrique.....	15	20,6

On obtient donc ainsi un défaut de chloropicroine, excès de CO^2 et de NO^3H , ce qui semble prouver que le carbone en (2) qui fournit la chloropicroine a été brûlé en partie. En effet, il y a 4 gr. 2 d'acide carbonique en excès, ce qui correspond à $\frac{4,2 \times 100}{10,6} = 39,5 \%$ de carbone (2) brûlé. Or, d'autre part, le poids de chloropicroine manquant correspond à $\frac{21 \times 100}{38} = 52 \%$.

Il y a donc 40 à 50 % de carbone (2), brûlé avec formation de CO^2 et d'acide nitrique.

Il nous a paru intéressant de contrôler cette réaction par titrage de la quantité de chlore absorbée : nous avons opéré sur du *jaune naphtol S.* purifié par cristallisation troublée, trois opérations ont été nécessaires pour éliminer toute trace de sulfate de soude et nous en avons contrôlé la pureté par dosage du soufre.

AMINES NITRÉES



La paranitraniline, en suspension dans l'eau chlorhydrique soumise à l'action de l'hypochlorite de soude à froid, dans les mêmes conditions que les nitrophénols, ne nous a pas donné de produits d'oxydation, mais des dérivés chlorés analogues à ceux qui se forment dans l'emploi des divers procédés de chloruration de la paranitraniline indiqués par Körner (1), Witt (2), Casella (3), Flursheim (4) et Leulier (5). Ces auteurs ont employé le chlore, le chlorate de potasse ou l'eau oxygénée et l'acide chlorhydrique, en opérant soit dans l'acide chlorhydrique, soit dans un mélange d'acide chlorhydrique et acétique.

En suivant la marche progressive de la réaction, on constate d'abord la formation de la (2) chloroparanitraniline, puis de la (2-6) dichloroparanitraniline que nous avons identifiées par leurs propriétés.

(1) KÖRNER, *Jahresberichte*, t. 875, p. 323.

(2) WITT, *D. Ch. G.*, t. 8, p. 113.

(3) CASSELLA, *Central Blatt*, 1900 II, p. 360.

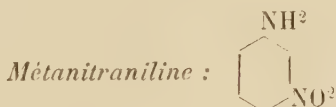
(4) FLURSHEIM, *Chemical Soc.*, t. 93, p. 1772, 1775, 1908.

(5) LEULIER, thèse.



Avec l'orthonitraniline, l'absorption de l'acide hypochloreux est plus rapide qu'avec le dérivé para, mais il ne se forme, pas plus qu'avec ce dernier, de produit d'oxydation ; il y a seulement chloruration. Toutefois, en suivant la marche progressive de la réaction, on ne peut isoler comme avec la paranitraniline de dérivé monochloré, phénomène que nous avons déjà observé dans le cas de l'o. nitrophénol.

On obtient ainsi de la 4-6 dichloro nitraniline.

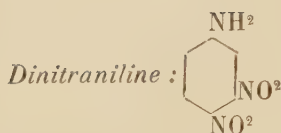


Avec la m. nitraniline, l'absorption de l'acide hypochloreux est très rapide, la température s'élève et il est nécessaire d'opérer en milieu dilué et de refroidir la solution par addition de glace, pour que la température ne monte pas au-dessus de 20°.

Il y a également chloruration, comme avec les isomères précédents, et nous n'avons constaté aucune formation d'acide carbonique et de chloropierine, comme dans le cas des nitrophénols.

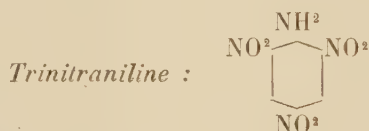
Il s'est formé un mélange de divers dérivés chlorés (1) dont nous n'avons pas pu, jusqu'ici, identifier les constituants.

(1) KERNER et CONTARDI, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, p. 442 et 1913 p. 1170.

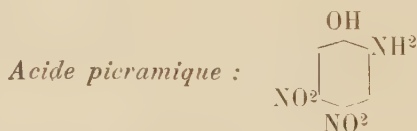


La dinitraniline, qui est peu soluble en milieu acide, absorbe lentement l'hypochlorite de soude et, quand on a un excès persistant d'hypochlorite, on obtient un dérivé aminé, nitré, chloré, fondant à 145-146°. Celui-ci, diazoté, nous a fourni, en décomposant le diazoïque par chauffage, d'une part, en milieu aqueux et sulfurique, du dinitro-phénol o. chloré, fondant à 96°, et, d'autre part, en milieu alcoolique, du dinitro chlorobenzène.

La dinitraniline se chlore donc comme les amines mono-nitrées et nous n'avons constaté, au cours de l'opération, aucune formation de chloropierine, ni aucun dégagement d'acide carbonique.



Ne donne lieu à aucune action, de même pour les dérivés nitrés de la diphenylamine, di, tétra et hexa nitrodiphénylamine.



Nous avons enfin examiné si l'introduction d'un groupe aminé dans un nitrophénol augmentait sa stabilité vis-à-vis de l'action oxydante de l'acide hypochloreux.

L'acide picramique, dérivé dinitré de l'o. aminophénol, ne se comporte pas comme l'acide picrique et résiste à l'action de l'acide hypochloreux; il ne donne ni produit d'oxydation, ni dérivé chloré,

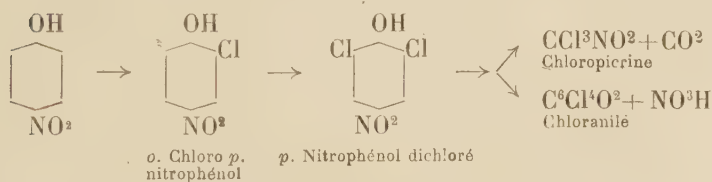
CONCLUSIONS

Les essais précédents nous ont conduits aux conclusions suivantes :

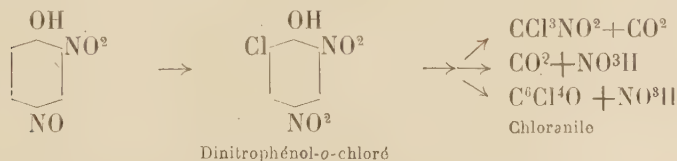
a) Les phénols ou naphthols nitrés sont d'abord chlorés, puis oxydés. Dans le cas des phénols nitrés, l'acide hypochloreux agit comme chlorurant toutes les fois qu'il y a une position méta libre par rapport à un groupement NO^2 , puis il y a destruction du noyau, avec formation d'acide carbonique, chloropicrine et acide nitrique, qui sont les termes finaux de l'oxydation.

Dans le cas particulier de l'acide picrique où l'OH phénolique est très mobile et où toutes les positions méta sont occupées, la réaction principale conduit à la formation de chloropicrine et d'acide carbonique et une partie du dérivé nitré donne naissance à du chlorure de picryle.

C'est ainsi que l'on aura, avec le p. nitrophénol :



avec le dinitrophénol 1, 2, 4

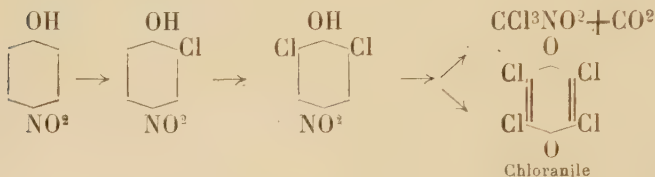


b) La présence d'un groupement nitré en para dans le phénol semble favoriser la formation de chloroquinones.

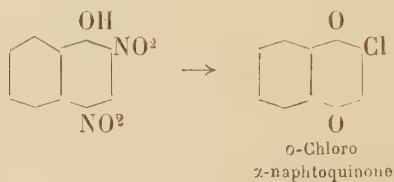
Cette réaction est particulièrement nette dans le cas du dinitro α naphtol :

Exemples :

avec le p. nitrophénol



avec le dinitro (2 4) α naphtol



c) Les amines nitrées se chlorent sans oxydation ultérieure. Le groupement NH_2 , dans ce cas, résiste donc mieux à l'oxydation que le groupement phénolique.

L'exemple le plus net est fourni par l'acide picramique (dinitro o.aminophénol) qui ne donne lieu à aucune réaction, alors que le dinitrophénol et l'acide picrique sont oxydés.

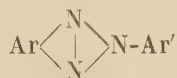
DEUXIÈME PARTIE

Action des Hypochlorites alcalins en milieu acide, sur les colorants azoïques

L'action des hypochlorites sur les colorants azoïques n'a pas été étudiée jusqu'ici et les travaux relatifs à l'action des oxydants sur ces composés se bornent aux publications sommaires de Zincke (1), de Heumann et Bohn (2), et à l'étude plus complète de Lauth (3) sur l'action du peroxyde de plomb et l'acide sulfurique sur les monoazoïques les plus simples (oxy et aminoazoïques) qui a conduit cet auteur à conclure que cet oxydant dédouble les azoïques simples en régénérant le dérivé azoïque initial et en transformant le résidu du phénol ou de l'amine en un dérivé quinonique qu'il n'a pu identifier que dans les cas simples de la benzo et de la naphthoquinone.

D'autre part, Juillard (4) a signalé, dans l'action de l'acide nitrique à 40°B sur l'orangé IV en vue de sa nitration, la formation d'acide diazosulfanilique.

Enfin, Zincke (5) a montré que les solutions d'acide chromique oxydent les o.aminoazoïques pour former des N.aryl phéno et naphtotriazols :



(1) ZINCKE, *Bul. Soc. Chim.*, t. 46, p. 231.

(2) HEUMANN et BOHN, *Bul. Soc. Chim.*, t. 40, p. 222.

(3) LAUTH, *Bul. Soc. Chim.*, 1891, p. 91.

(4) JUILLARD, *Bul. Soc. Chim.*, 1905, p. 985.

(5) ZINCKE, *Bul. Soc. Chim.*, t. 46, 232.

Charrier et Crippa (1) sont arrivés au même résultat en substituant l'eau oxygénée à l'acide chromique.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'action oxydante à froid de l'eau de Javel en milieu acide sur les principaux types de colorants monoazoïques, ainsi que sur les polyazoïques dérivés des aminoazoïques et des diamines, en vue d'établir l'influence des diverses substitutions sur la nature des composés qui prennent naissance dans cette oxydation, la formation de ces composés correspondant à la décoloration de la matière colorante initiale.

MODE OPÉRATOIRE. — Nous avons utilisé une solution aussi concentrée que possible de matière colorante préparée en dissolvant, vers 50-60°, 20 grammes de colorant dans un litre d'eau distillée, puis en refroidissant la solution vers 0°, en agitant constamment pour que les colorants peu solubles soient précipités à l'état de fine division.

La solution froide était additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à un volume connu d'une solution titrée d'hypochlorite de soude (20° chlorométriques), que l'on renouvelait dès que la quantité correspondante d'hypochlorite avait été ajoutée.

On continuait l'addition d'oxydant en maintenant la température au voisinage de 5°, jusqu'à ce que l'on constate un excès persistant de réactif. On étudiait ensuite la séparation des produits ayant pris naissance pendant l'oxydation.

Nos essais ont porté sur les groupes de colorants azoïques suivants :

(1) CHARRIER et CRIPPA, R.G.M.C., 1925, p. 228 et 292.

Azoïques non colorants,
 Monoazoïques (amino et oxyazoïques),
 Monoazoïques pour mordants,
 Polyazoïques dérivés des aminoazoïques : primaires,
 secondaires et tertiaires,
 Polyazoïques dérivés des diamines,
 Polyazoïques dérivés des pyrazolones.

Nous avons choisi, dans chaque groupe, les colorants suivants :

a) AZOÏQUES NON COLORANTS

Azobenzène : $C^6H^5-N=N-C^6H^5$

Azotoluol : $CH^3-C^6H^4-N=N-C^6H^4-CH^3$

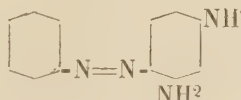
b) MONOAZOÏQUES

1° AMINOAZOÏQUES :

Aminoazobenzène : $C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH^2$

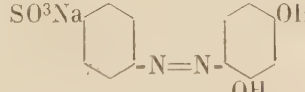
Orangé III : 

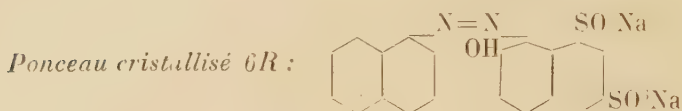
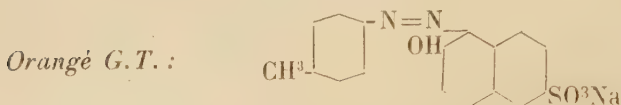
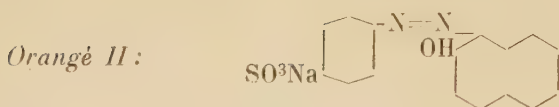
Orangé IV : 

Chrysoïdine CR : 

2° OXYAZOÏQUES :

Tropéoline Y : $SO^3Na-C^6H^4-N=N-C^6H^4OH$

Chrysoïne : 

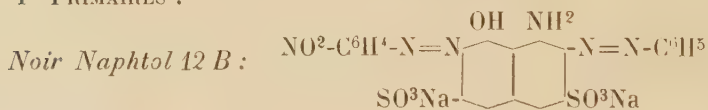


c) AZOIQUES pour MORDANTS

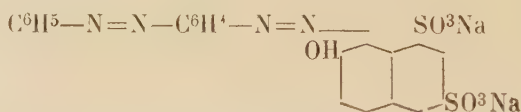


d) POLYAZOIQUES DÉRIVÉS DES AMINOAZOIQUES

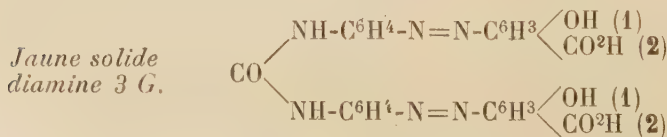
1° PRIMAIRES :



2° SECONDAIRES : *Crocéine M.*



3° TERTIAIRES :

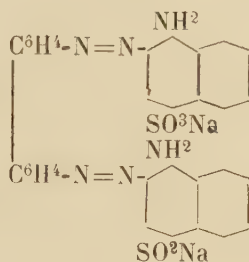


e) POLYAZOÏQUES DÉRIVÉS DES DIAMINES

a) BENZIDINE :

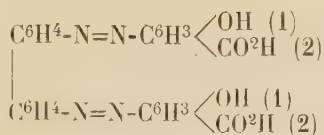
1° Aminés :

Rouge Congo :



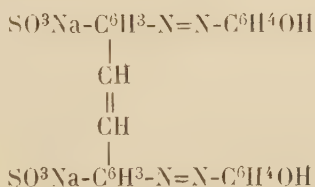
2° Phénoliques :

Chrysamine :



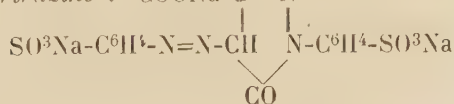
b) DIAMIDO-STILBÈNE :

Jaune brillant :



f) POLYAZOÏQUES DÉRIVÉS DE LA PYRAZOLONE

Tartrazine : $\text{COONa-C=N} \cdot$



AZOIQUES NON COLORANTS

Azobenzène : $\text{C}^6\text{H}^5\text{-N=N-C}^6\text{H}^5$

Azotoluol : $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-N=N-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^3$

L'azobenzène et l'azotoluol, qui sont des azoïques ne possédant pas de groupement salifiable, sont insolubles dans l'eau, aussi avons-nous fait porter nos essais d'abord sur une fine suspension de ces produits dans l'eau, puis sur une émulsion aqueuse de leur solution dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons fait alors agir sur eux un hypochlorite alcalin, d'après le mode opératoire précédemment décrit et, après vingt-quatre heures nous avons trouvé exactement le poids de produit mis en œuvre.

Nous n'avons d'ailleurs constaté aucune formation d'acide nitrique ou d'acide carbonique ni de dérivé diazoïque.

Donc, les dérivés azoïques ne possédant pas de chromophores ne sont pas attaqués par l'acide hypochloreux.

AMINOAZOÏQUES

MONOAZOÏQUES :

Nous avons étudié l'action de l'eau de Javel sur les aminoazoïques suivants :

- 1° Aminoazobenzène;
 - 2° Orangé III;
 - 3° Orangé IV;
 - 4° Chrysoïdine CR.
-

Amino azobenzène ou Jaune d'aniline : $C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH^2$

Le Jaune d'aniline est peu soluble dans l'eau et est pratiquement insoluble en milieu acide; aussi l'absorption du chlore est très lente et il y a production d'une grande quantité de goudron.

L'aminobenzène en suspension dans l'eau chlorhydrique donne, après décoloration complète, un liquide limpide et un produit noir goudronneux.

La solution présente tous les caractères d'un diazoïque (dégagement d'azote par chauffage, formation de matières colorantes avec les phénols). Nous avons d'ailleurs caractérisé le chlorure de diazobenzène formé par décomposition et formation, soit de phénol ordinaire, soit de chlorobenzène au moyen de la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique.

La réaction est la même en opérant en milieu sulfurique ou acétique. Le produit goudronneux contient une forte proportion de colorant enrobé. Par entraînement à la vapeur d'eau, on sépare tous les produits quinoniques et on obtient ainsi un produit insoluble jaune que nous avons reconnu être du chloranile (tétrachloroquinone) et une eau d'entraînement rouge qui, épuisée à l'éther, donne une masse visqueuse; celle-ci, par sublimation, fournit des

aiguilles rouges assez solubles dans l'eau froide, fondant à 71° et déjà signalées par Lauth (1) dans une réaction analogue; c'est de la *phénoquinone*, produit de condensation du phénol provenant de la décompositoin du diazoïque avec la quinone.

En résumé, on a la réaction suivante :



Contrairement à l'aminazobenzène, l'Orangé III est soluble en milieu acide, ce qui fait que l'absorption du chlore est rapide.

La solution acide, rouge vineux, vire par addition d'hypochlorite d'abord au brun, puis finalement au jaune d'or, ce qui correspond à un excès de réactif; on obtient une solution et une huile noire.

La liqueur limpide contient de l'acide diazosulfanilique qui, par addition d' α -naphtolate de sodium, donne un produit ayant des réactions analogues à l'orangé I. D'autre part, après décomposition du diazoïque en milieu sulfurique, nous avons isolé, en traitant par le carbonate de baryum, du phénol p. sulfonate de baryum. Celui-ci, transformé en sel de sodium et recristallisé, nous a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

	Soufre %	Eau de crist ²
Calculé pour $\text{C}^6\text{H}_4(\text{OH}) \text{SO}_3\text{Na}$, 2 Aq. :	43,79	13,5
Trouvé	43,56	14,95

En épuisant la liqueur à l'éther, la coloration jaune de la couche aqueuse disparaît et, par évaporation de l'éther,

(1) LAUTH, locution citée.

on obtient un produit brun, huileux, oxydant. Ce produit, repris par l'eau chaude, laisse un faible résidu chloré, quinonique (sans doute chloranile); quant à la solution aqueuse, elle laisse déposer, par refroidissement, des cristaux jaunes qui, recristallisés dans la ligroïne, sont oxydants et fondent à 114°; c'est de la quinone ordinaire.

L'huile, purifiée par plusieurs entraînements successifs à la vapeur d'eau, nous a donné du chloranile que nous avons caractérisé par ses propriétés oxydantes et sa réduction en tétra-chlorhydroquinone.

En alcalinisant la solution aqueuse, il se dégage des vapeurs alcalines d'odeur forte, très solubles dans l'eau et l'acide chlorhydrique et qui, recueillies sur le mercure, sont combustibles; c'est une méthylamine.

Pour avoir une idée nette de la réaction, nous avons titré le diazoïque formé, en partant d'un poids connu d'orangé III purifié par cristallisation. Le volume d'azote dégagé correspond à :

Essai 1 71,5% d'acide diazosulfanilique formé

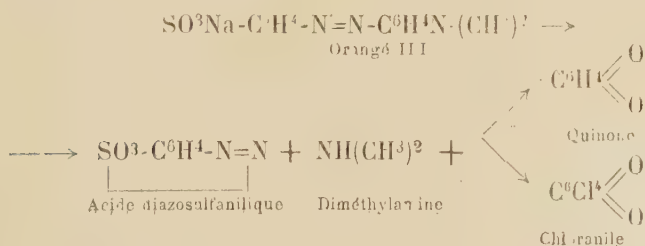
Essai 2 72,8 — — —

En titrant, d'autre part, la méthylamine formée, en recueillant, après alcalinisation, ce produit dans un acide titré, nous avons trouvé en diméthylamine :

Essai 1..... 68,8 % de la quantité théorique

Essai 2..... 66,9 % — — —

Il y a donc vraisemblablement 70 % de colorant transformé suivant l'équation :



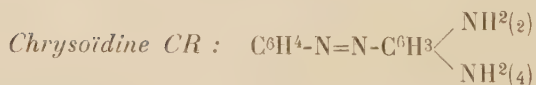
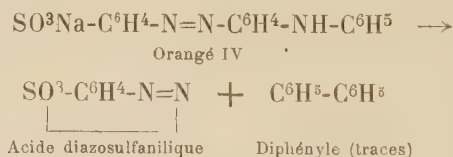
Orangé IV : $\text{SO}^3\text{Na}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}^5$

Refroidie vers 0° , la solution d'orangé IV vire au violet foncé par addition d'acide chlorydrique, puis l'acide libre précipite.

L'absorption de l'acide hypochloreux est rapide et la couleur de la solution vire d'abord au violet noir, au noir, puis au vert, pour obtenir finalement une liqueur jaune pâle contenant en suspension un produit charbonneux.

La solution filtrée contient de l'acide diazosulfanilique. Le produit noir insoluble, soumis à un violent entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, donne quelques cristaux blancs, insolubles dans les alcalis et les acides même à chaud, doués d'une odeur aromatique, fondant à 70° , bouillant à 254° et que nous avons identifiés avec le *diphényle*.

La diphénylamine, traitée dans les mêmes conditions, nous a fourni des produits goudronneux analogues dont nous n'avons pas pu extraire de produits quinoniques, mais un peu de diphényle.



La Chrysoïdine vire au rouge par addition d'acide chlorydrique et le chlorydrate précipite par refroidissement; on peut d'ailleurs augmenter la solubilité de celui-ci par addition d'acide acétique.

L'absorption de l'acide hypochloreux est rapide et on arrive facilement à une décoloration totale qui s'accompagne d'une précipitation d'un produit noir, granuleux.

On obtient ainsi une liqueur jaune pâle et un précipité. Séparée par filtration, la liqueur est constituée par une solution de chlorure de diazobenzène. Quant au résidu, lavé jusqu'à absence de chlore minéral, il est brunâtre, visqueux, doué d'une odeur âcre et a des propriétés oxydantes. Il est soluble dans un grand nombre de solvants organiques, mais ne s'en sépare qu'avec décomposition. Il est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Après purification par dissolution dans la benzine et précipitation dans la ligroïne légère; nous en avons dosé le chlore et l'azote, voici les résultats de l'analyse :

	Azote	Chlore
Calculé pour $\text{C}^6\text{Cl}^3 \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}^2 \\ \searrow \text{O}^2 \end{array} ?$	6,18	47,4
Trouvé.....	6,85	50,9

Il y a donc vraisemblablement condensation. Il est d'ailleurs à remarquer que nous nous trouvons en présence d'un orthoamino azoïque et que, dans ce cas, Zincke, Charrier et Crippa (1) signalent la formation de N. phénotriazols. Cependant, il y a pourtant une partie du produit qui est scindée, puisque nous avons constaté la formation de chlorure de diazobenzène.

(1) ZINCKE, CHARRIER et CRIPPA, locutions citées.

OXYAZOIQUES

Nous avons examiné dans cette classe les produits suivants :

<i>Tropéoline Y</i>	$\text{SO}^3\text{H}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4\text{OH}$
<i>Chrysoïne</i>	$\text{SO}^3\text{H}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^3\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$
<i>Orangé I</i>	$\text{SO}^3\text{H}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH}(\alpha)$
<i>Orangé II</i>	$\text{SO}^3\text{H}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH}(\beta)$
<i>Orangé GT</i>	$\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^{10}\text{H}^5\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}^3\text{Na} \end{matrix}$
<i>Ponceau cristallisé</i> .	$\text{C}^{10}\text{H}^7-\text{N}=\text{N}-\text{C}^{10}\text{H}^4\begin{matrix} \text{OH} \\ (\text{SO}^3\text{Na})^2(\alpha) \end{matrix}$

Tropéoline Y : $\text{SO}^3\text{H}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{N}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^4\text{OH}$

Nous sommes partis du sel de potassium, produit bien cristallisé, que nous avons dissous dans l'eau chaude, puis précipité en coulant cette solution sur de la glace. Après acidification par l'acide chlorhydrique, nous avons ajouté lentement l'hypochlorite, la température étant comprise entre $+2^\circ$ et -1° .

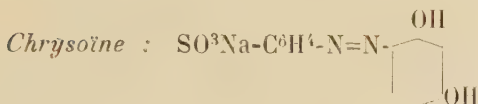
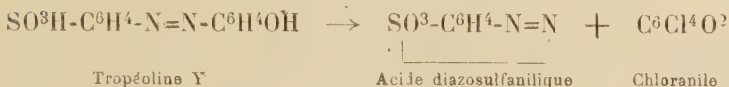
Lors de l'addition, jusqu'à odeur franche de chlore, il y a d'abord dissolution du colorant précipité, puis la couleur de la solution, qui était jaune foncé, devient très claire, en même temps qu'elle se trouble, ce qui correspond à l'excès d'hypochlorite. En laissant réagir une heure à cette température, le précipité augmente et on perçoit nettement un odeur âcre (quinonique).

Par filtration, on obtient d'une part une solution de

diazosulfanilate et, d'autre part, un produit jaune qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, se sublime avec décomposition et qui est du chloranile.

La liqueur d'acide diazosulfanilique, titrée par dégagement de l'azote diazoïque, indique qu'il y a environ 60 % de diazoïque formé.

On a donc :

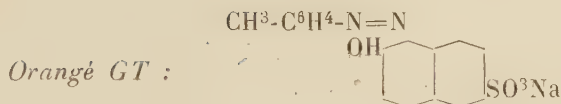
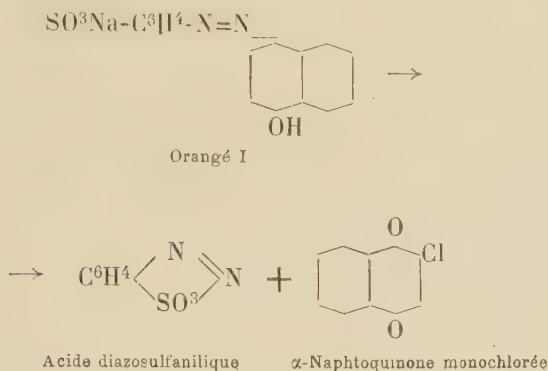


La chrysoïne, ou jaune II, qui diffère de la tropéoline par l'introduction d'un deuxième groupement hydroxyle, traitée dans les mêmes conditions que la tropéoline, absorbe le chlore avec beaucoup moins de rapidité, surtout sur la fin de l'opération. La liqueur, qui était rouge orangé au début, vire lentement au jaune d'or, la décoloration n'allant pas plus loin, même avec un fort excès d'hypochlorite. On remarque d'autre part la formation d'un brai pâteux, brun foncé. La couleur jaune d'or de la solution provient d'ailleurs non du colorant, qui est détruit, mais de la quinone qui est soluble.

On obtient donc ainsi une solution aqueuse où nous avons caractérisé du diazosulfanilate de soude et un produit huileux. La solution aqueuse donne, par épuisement ou par concentration sous pression réduite, une nouvelle portion de ce produit. Celui-ci, lavé à l'eau jusqu'à élimination des produits minéraux qui le souillent, est doué d'une

la vapeur d'eau surchauffée, puis cristallisé dans l'alcool, donne des aiguilles jaunes fondant à 117°, que nous avons identifié avec l' α -naphtoquinone monochlorée, produit que nous avons déjà obtenu à partir du jaune de Martius.

D'autre part, le liquide aqueux contenait de l'acide diazosulfanilique. On a donc la réaction :

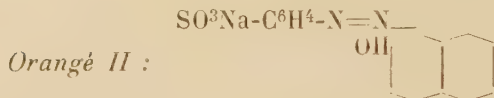


Nous avons examiné l'action des hypochlorites sur ce colorant dans le but de voir si l'introduction d'une chaîne latérale modifie la réaction en oxydant cette chaîne.

L'orangé GT, traité par l'eau de Javel en milieu acide (où il est très peu soluble), l'absorbe très lentement et en même temps la solution se décolore. On arrive finalement à une liqueur limpide jaune pâle. Nous n'avons constaté au cours de l'opération aucun dégagement gazeux.

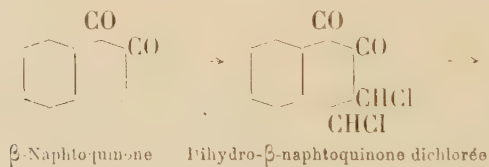
La solution contenant un diazoïque, nous avons décomposé celui-ci, après addition d'acide chlorhydrique par la poudre de cuivre. Par entraînement à la vapeur d'eau du liquide réactionnel, nous avons isolé un liquide incolore d'odeur aromatique, chloré, bouillant à 161° et que nous avons identifié avec le p. chlorotoluène.

L'oxydation par les hypochlorites ne paraît donc pas porter sur les chaînes latérales et celles-ci ne modifient en rien la marche de la réaction.



Dans le cas de ce colorant, nous devons obtenir de la β-naphtoquinone; or, l'acide hypochloreux agit sur elle et divers auteurs (1) ont obtenu, dans cette action, des résultats différents, suivant qu'on opère en milieu alcalin ou acide.

On peut résumer comme suit les produits qui prennent naissance dans cette action :

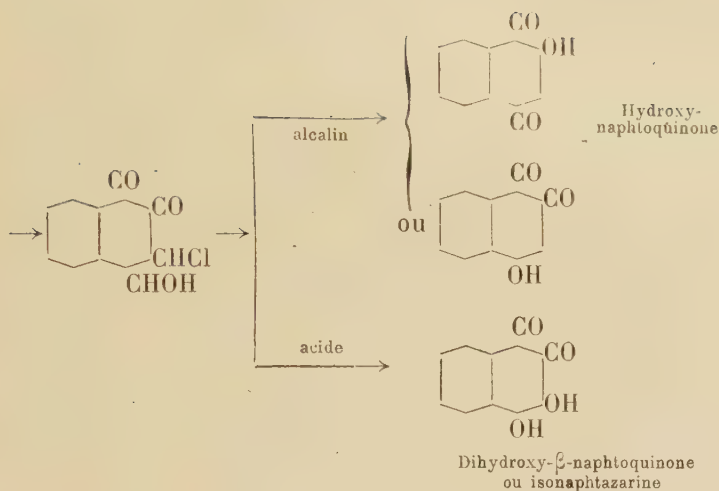


(1) BAMBERGER et KITSCHULT, D. Ch. G. 1892-t 25, p. 134, 888.

ZINCKE et SCHARFENBERG, D. Ch. G. 1892, t. 25, p. 409.

OSSENBECK, Lieb. Ann., t. 307, p. 12.

ZINCKE et SCHMIDT, D. ch. Ges. 1894, t. 27, p. 2753.



On obtient finalement, en milieu acide, de la dihydroxy β -naphtoquinone ou *isonaphtazarine*.

L'orangé II est précipité partiellement en milieu acide; malgré cela, l'absorption de l'hypochlorite est rapide et la couleur de la solution vire du rouge orangé au jaune clair, pendant que la couleur du précipité en suspension change d'aspect, devient cristallin et rouge vif.

A ce moment, par filtration, la liqueur obtenue contient un diazoïque qui est de l'acide diazosulfanique et le précipité rouge est fortement oxydant. Le chlore s'absorbe très lentement et il faut plusieurs jours pour en avoir un excès persistant; ceci doit correspondre à la phase de chloration de la β -naphtoquinone.

Le précipité rouge, séparé par filtration, est lavé et séché par lavage à l'alcool, puis à l'éther. La liqueur étherée, évaporée, nous a fourni un résidu qui, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, est jaune orangé. Il fond à 84° et le dosage de chlore nous a donné les résultats suivants :

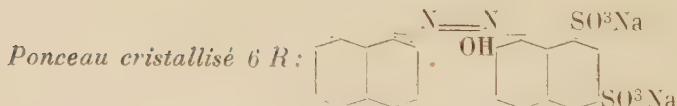
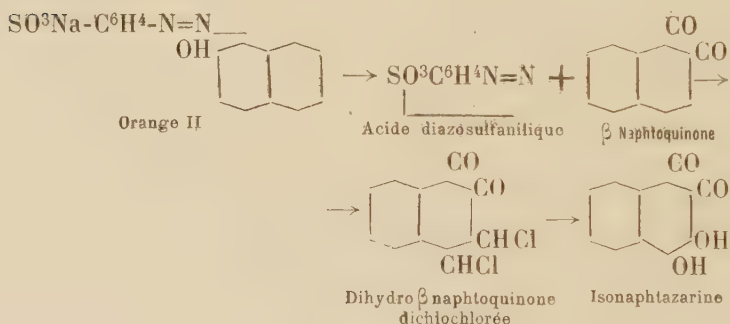
	Chlore %
Calculé pour $C^{10}H^6O^2Cl^2$, 2 Aq. :	26,79
Trouvé.....	26,55 et 26,40

Nous avons identifié ce corps avec la *dihydronaphtoquinone dichlorée*, fondant à 86° : $C^{10}H^6O^2Cl^2 + 2\text{ Aq.}$, produit d'oxydation déjà signalé par Zincke et Schmidt.

Quant au produit restant du lavage à l'alcool et à l'éther, il est constitué par un produit organique rouge, enrobant du chlorure de sodium; nous avons réussi à en séparer de petites quantités par épuisement au toluène bouillant.

Ce produit rouge vif, oxydant, soluble dans les alcalis, fondant à 275° , doit être constitué par de l'isonaphtazarine; la faible quantité isolée n'était pas suffisante pour pouvoir en doser les éléments.

On a donc vraisemblablement :



Le Ponceau cristallisé 6R, de Cassella, a été étudié pour voir l'influence de l'introduction du groupe sulfonique dans le noyau renfermant l'auxochrome et du noyau

naphtalénique dans le copulant. Il a, d'autre part, l'avantage d'être un produit que l'on peut purifier facilement.

La solution aqueuse, acide, traitée comme les produits précédents, vire, peu à peu, sous l'influence de l'hypochlorite, à l'orangé, puis au jaune clair; on obtient ainsi, après destruction de l'excès de chlore, une liqueur aqueuse contenant un diazoïque et une quinone.

En décomposant le diazoïque par chauffage en milieu sulfurique, pour obtenir le phénol correspondant, la liqueur se trouble; il se sépare un produit goudronneux, brun. Celui-ci, lavé, se dissout en majeure partie dans une solution tiède de carbonate de soude; après décoloration au noir et neutralisation, il en précipite un produit blanc rosé, fondant à 93°, bouillant à 280° : c'est de l' α -naphtol.

La liqueur diazoïque, titrée par dégagement de l'azote diazoïque, indique qu'il y a 94% du diazo d' α -naphtalène formé.

La solution, débarrassée de la partie diazoïque par filtration du naphtol, a été concentrée sous pression réduite.

Par filtration et lavage à chaud des dépôts de chlorure de sodium se faisant au cours de cette concentration, on obtient finalement une liqueur brune, épaisse, saturée de sels minéraux, que nous avons décolorée en partie par ébullition avec le noir animal. En additionnant cette liqueur de son volume d'acide chlorhydrique, on précipite la majeure partie du chlorure de sodium et, en concentrant dans le vide, on chasse ensuite l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi un liquide sirupeux qui, additionné d'alcool, puis d'éther, donne, en fractionnant les précipités, un produit sulfonique jaune, contenant un peu de chlorure et de sulfate. En redissolvant dans l'eau et en recommençant la précipitation, on élimine la totalité des chlorures.

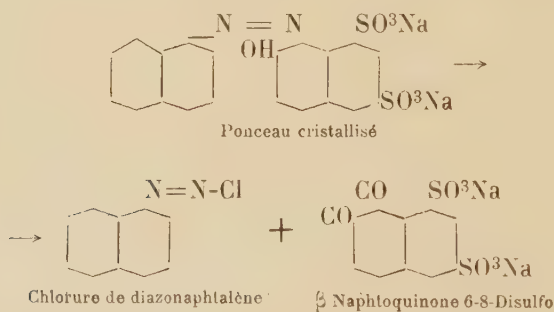
Le résidu est formé par un produit jaune, très soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques; c'est un dérivé sulfonique, non chloré, libérant l'iode de l'iodeure de potassium. Ne pouvant éliminer le peu de sulfate de soude qui le souille, nous avons dosé d'une part le soufre minéral et, d'autre part, le soufre total. Nous avons trouvé :

	Soufre ‰
Soufre total.....	17,69
Soufre minéral.....	1,12

Le soufre minéral correspond à 5 % de sulfate de soude, il y a donc 95 % de produit sulfonique. D'autre part, nous avons, en soufre sulfonique, $17,69 - 1,12 = 16,57$ %. Les résultats obtenus sont les suivants :

	Soufre ‰
Calculé pour $C^{10}H^4O^2(SO^3Na)^2$:	16,78
Trouvé	16,57

l'équation de la réaction est donc vraisemblablement :



AZOIQUES POUR MORDANTS

Nous avons choisi, dans cette classe, le *jaune anthracène RN* (paranitraniline diazotée sur acide salicylique), dans le but de voir l'influence de l'introduction du groupe nitré dans l'amine diazotée et du groupe carboxyle dans celui de l'auxochrome.

La pureté a été contrôlée par le point de fusion de l'acide libre et nous avons trouvé 253° (1). Par addition d'hypochlorite, la solution acide de *jaune anthracène RN* se trouble, puis vire peu à peu au jaune orangé, au jaune clair, en même temps qu'il se sépare un produit brun à odeur fortement quinonique. On obtient ainsi finalement une liqueur jaune et un solide brun clair.

La liqueur présente toutes les propriétés du diazo de paranitraniline : décomposée par la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique, elle nous a fourni, par entraînement à la vapeur d'eau, un produit blanc sale, fondant à 83°, que nous avons identifié avec le p. nitrochlorobenzène.

Le produit solide quinonique est chloré ; chauffé avec de l'eau, il se dissout en partie avec goudronnement et perte d'acide carbonique, perte qui est très nette avec l'acide sulfurique à 20 % ; il est soluble dans les solvants usuels, mais nous n'avons pas pu le faire cristalliser directement.

Réduit par l'acide sulfureux, il donne, par entraînement à la vapeur d'eau, un corps blanc chloré, soluble dans l'eau chaude et les alcalis, précipitable par les acides, fondant à 61-62°.

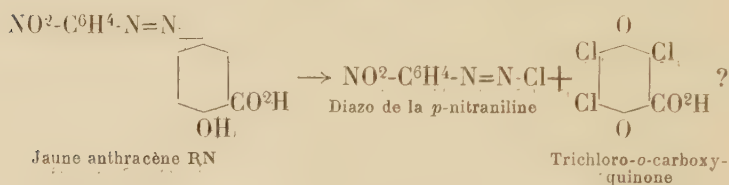
Chauffé avec l'acide sulfurique, ce produit perd de

(1) Pt de fusion 255° d'après GRANDMOUGIN, JULIEN, GUISAN, R.G.M.C., 1908, p. 129.

l'acide carbonique. C'est vraisemblablement une hydroquinone carboxylée et chlorée. Voici les résultats du dosage du chlore.

	Chlore %
Calculé pour $C^6Cl^3O^2-CO^2H$...	41,48
Trouvé.....	41,9 et 41,7

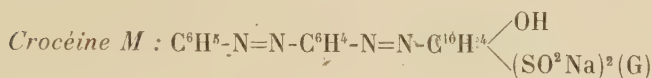
On obtient donc probablement comme produit de la réaction : d'une part, le diazo de la p. nitraniline et, d'autre part, une quinone o. carboxylée et trichlorée.



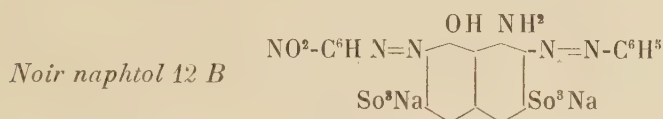
COLORANTS POLYAZOÏQUES

Nous avons examiné les produits suivants, représentant chaque classe :

a) Dérivés de l'aminobenzène diazoté.

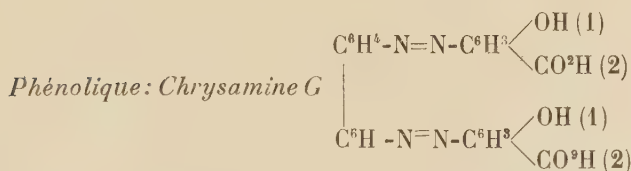
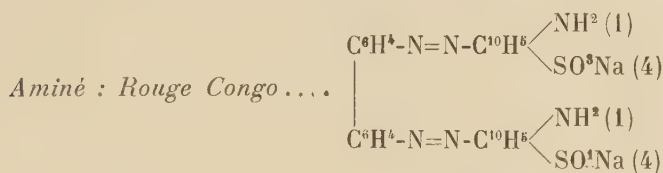


b) Polyazoïques contenant des chromophores et les auxochromes dans le même noyau.



c) Polyazoïques dérivés des diamines.

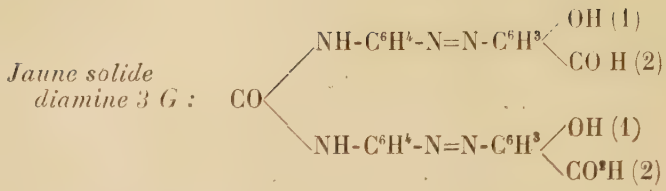
1° De la benzidine.



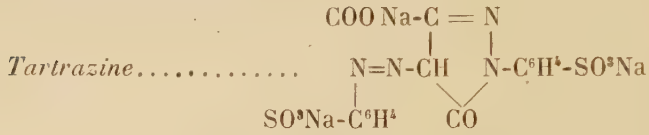
2° Du diamidostilbène.



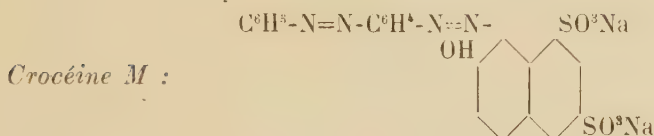
3°. De l'urée.



4°. De la pyrazolone.



POLYAZOÏQUES DÉRIVÉS des AMINOAZOÏQUES DIAZOTÉS



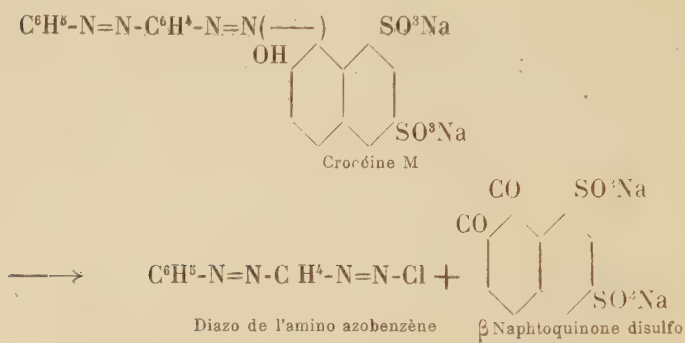
Ce colorant est peu soluble en milieu acide ; malgré cela, l'absorption de l'acide hypochloreux est rapide et on passe d'une solution rouge vif à une liqueur jaune d'or. Celle-ci contient un diazoïque et une quinone. Traitée en partie par la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique, ce liquide nous a fourni par épuisement de la partie insoluble de la réaction, à l'alcool chaud, un produit jaune brun, chloré et azoté, fondant à 88° et que nous avons identifié avec l'azobenzène p. chloré. Le dosage du chlore nous a donné les résultats suivants :

	chlore %.
Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{-N=N-C}^6\text{H}^4\text{Cl}..$	16,40
Trouvé.....	16,06

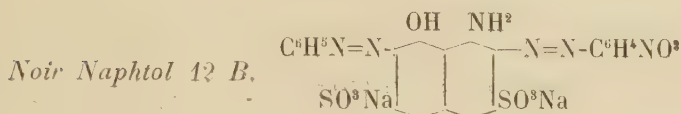
C'est donc seulement le groupement azoïque le plus près du noyau contenant l'auxochrome qui est attaqué.

L'autre portion de la liqueur, concentrée dans le vide et traitée comme la solution provenant du ponceau cristallisé, nous a fourni un produit quinonique sulfoné, doué des mêmes propriétés que la β -naphtoquinone 6.8 disulfo,

que nous avons déjà isolée à partir du *ponceau cristallisé*.
On a donc :



**POLYAZOÏQUES AYANT
les AUXOCHROMES & les CROMOPHORES
DANS LE MÊME NOYAU**



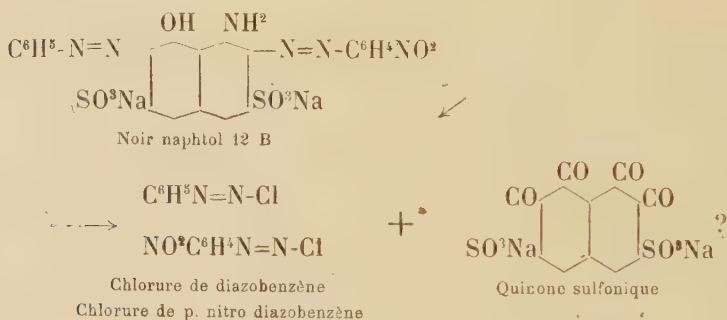
Le Noir Naphtol 12 B donne une solution aqueuse bleue, qui, par addition d'acide chlorhydrique reste bleue, mais devient visqueuse. L'hypochlorite est absorbée très rapidement et la couleur de la solution vire d'abord du bleu verdâtre au violet, puis au rouge. A ce moment, un échantillon de la liqueur présente, par chauffage, l'odeur nette des nitrophénols. La liqueur passe ensuite à l'orangé, puis au jaune clair.

On obtient ainsi une liqueur renfermant un diazoïque et un produit oxydant. Celle-ci, traitée par la poudre de cuivre en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, prend une odeur aromatique et, en la soumettant à l'entraînement à la vapeur d'eau, en fractionnant, on obtient d'abord un liquide, puis un produit visqueux qui cristallise à la longue.

La première portion donne, par rectification, un liquide aromatique incolore, bouillant à 131°-132°, qui est du chlorobenzène. Les cristaux essorés donnent, par recristallisation dans l'alcool, un produit fondant à 82°-83° que nous avons identifié avec le chloro p. nitrobenzène.

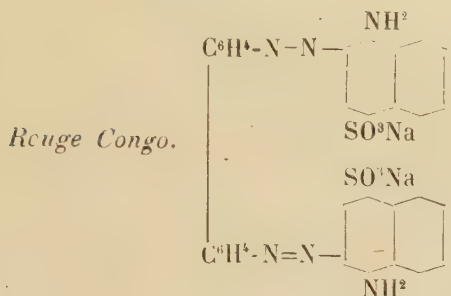
Donc les deux diazoïques, le diazobenzène et le p. nitrodiazobenzène employés lors de la préparation du Noir Naphtol 12 B, sont régénérés par action de l'acide hypochloreux.

Quant au reste de la molécule, c'est-à-dire le noyau de l'acide II, il passe vraisemblablement à l'état de quinone sulfonique. En effet, on trouve dans la liqueur de l'ammoniaque (sous forme AmCl) qui provient de l'oxydation du groupement NH^2 . D'autre part, la liqueur, concentrée dans le vide et séparée de la majeure partie du sel qui se dépose, donne un résidu organique et sulfonique brun, fortement oxydant (libère l'iode de l'iodure de potassium, oxyde l'alcool à chaud), mais que nous ne sommes pas parvenus à purifier suffisamment pour en faire l'analyse, ceci à cause de sa facile résinification; on peut toutefois supposer la formation d'une quinone sulfonique. On a probablement la réaction :



POLYAZOÏQUES DÉRIVÉS DES DIAMINES

a) *De la benzidine* :



Le Rouge Congo, qui est le plus simple des polyazoïques aminés dérivés de la benzidine, nous a bien donné la réaction générale que nous avons vue jusqu'à présent; mais celle-ci est accompagnée de la formation de produits goudronneux qui en diminuent beaucoup le rendement.

D'autre part, le Rouge Congo est un dérivé o. aminoazoïque. Or, nous savons que ces dérivés, traités par les oxydants énergiques tels que l'acide chromique ou le perhydrol (1), fournissent d'ailleurs avec de très mauvais rendements des N.aryl-naphtotriazols. Ces produits ne sont connus que dans les termes simples et il est fort probable qu'il s'en produit ici; nous n'avons pu, jusqu'à présent, mettre leur formation en évidence.

La solution du Rouge Congo vire au bleu, par addition d'acide minéral, en prenant une consistance visqueuse; malgré cela, l'absorption du chlore est rapide et on obtient finalement, après séparation, un précipité noir et une liqueur diazoïque jaune pâle.

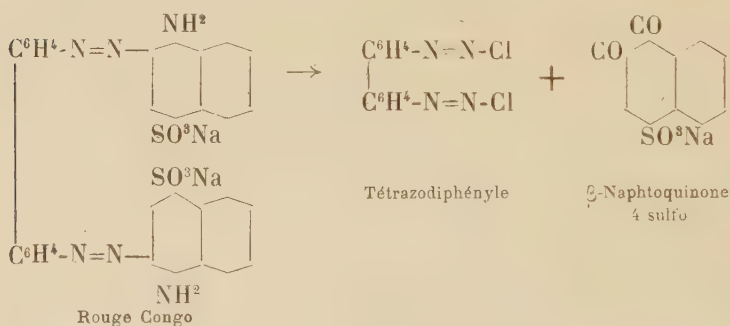
Celle-ci a toutes les propriétés du tétrazodiphényle (co-

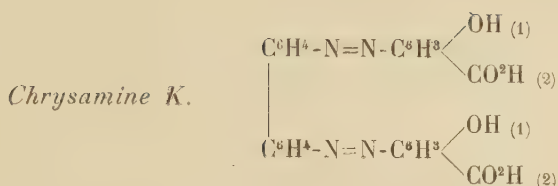
(1) Voir les références citées au début du chapitre.

loration bleue avec l'acide H, formation de Rouge Congo) et nous a donné, par action de la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique, du p. dichlordiphényle, fondant à 147°, que nous avons isolé en épuisant à l'acool le résidu insoluble dans l'eau.

D'autre part, cette solution, après destruction de l'excès de chlore, a des propriétés oxydantes que l'on peut attribuer à la quinone sulfonique, mais la majeure partie de celle-ci, qui est monosulfonique, a été précipitée par le sel formé au cours de la réaction et se trouve dans le précipité noir déjà signalé. Celui-ci, épuisé à l'eau chaude, nous a fourni un liquide jaune pâle, oxydant, qui, par concentration et addition de sel, nous a donné un précipité jaune ayant toutes les propriétés de la β -naphtoquinone 4 sulfonique, mais, en raison de la faible quantité de produit isolé, nous n'avons pu le purifier suffisamment pour en faire l'analyse.

En résumé, à côté des dérivés triazoliques complexes qui doivent se former, on a la réaction suivante :



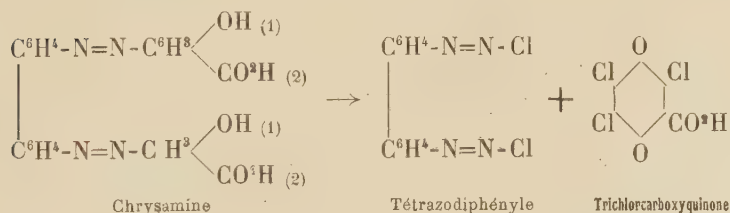


La *chrysamine* qui est un colorant peu soluble à froid, est entièrement précipitée de sa solution aqueuse par addition d'acide chlorhydrique; aussi en résulte-t-il que l'absorption de l'acide hypochloreux est très lente; malgré cela, on obtient finalement un produit en suspension, brun clair, d'odeur âcre, et un liquide jaune d'or.

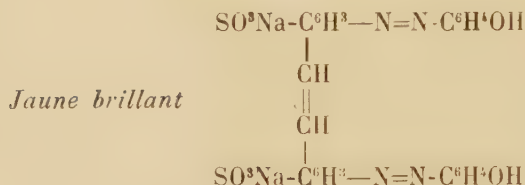
Ce liquide contient un diazoïque qui a les mêmes propriétés que celui obtenu à partir du Rouge Congo et qui nous a aussi donné du p. dichlordiphényle.

Quant au résidu, lavé à l'eau tiède pour éliminer la *chrysamine* enrobée, il présente des propriétés analogues à celles de la quinone obtenue à partir du *Jaune anthracène RN*; en particulier, il nous a donné, par réduction à l'acide sulfureux et entraînement, le même produit blanc phénolique fondant à 62°.

On peut donc écrire :



POLYAZOÏQUES DÉRIVÉS DU DIAMIDOSTILBÈNE



Le *jaune brillant*, qui est le colorant le plus simple des colorants dérivant du diamidostilbène disulfonique est précipité de sa solution aqueuse par addition d'acide chlorhydrique.

Ce précipité, de couleur noire, absorbe lentement l'acide hypochloreux en se dissolvant peu à peu et on obtient finalement une liqueur jaune clair et un résidu insoluble.

Séparé par filtration, ce résidu, purifié par cristallisation dans l'alcool, a été identifié avec le chloranile par son odeur, sa réaction oxydante et sa réduction en tétrachlorhydroquinone fondant à 230°.

Le liquide aqueux nous a fourni, par épuisement à la benzine, une faible quantité d'un corps oxydant que nous avons identifié avec la benzoquinone.

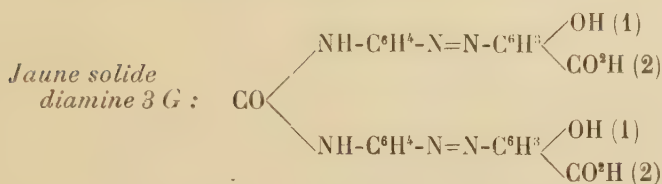
Enfin cette solution renfermait encore un diazoïque doué de propriétés analogues au tétrazo du diamidostilbène disulfonique, mais nous n'avons pu, à cause de la facile décomposition du produit, isoler le dihydroxystilbène disulfo; d'ailleurs ce produit, préparé à partir du diamidostilbène, n'a pu être isolé.

Nous avons donc obtenu, avec le *Jaune brillant* :

1° Un diazoïque (probablement le dérivé tétrazoïque du diamidostilbène);

2° De la quinone et du chloranile,

POLYAZOÏQUES DÉRIVÉS DE L'URÉE



L'action de l'hypochlorite de soude sur l'urée complexe que constitue le *Jaune solide diamine 3 G* de Casella, donne lieu à deux réactions, l'une agissant sur les groupements azoïques, l'autre sur la fonction urée.

Sur le groupement azoïque, l'hypochlorite agit comme sur les autres colorants de la même classe, en coupant la molécule entre l'azote azoïque et la molécule du copulant qui passe à l'état de quinone, le reste de la molécule fournissant un diazoïque.

Sur la fonction urée, l'eau de Javel donne la réaction générale d'Hofmann; il y a dégagement d'acide carbonique et soudure des deux groupements aminés secondaires, avec production d'une fonction hydrazoïque. Celle-ci est oxydée et passe à l'état d'azoïque.

En résumé, on obtient finalement deux molécules de trichloroquinone carboxylée, de l'acide carbonique et du tétrazobenzène.

Le *Jaune solide diamine 3 G* est peu soluble dans l'eau glacée et totalement insoluble en milieu acide, aussi l'absorption de l'hypochlorite est-elle très lente et la couleur du produit en suspension vire peu à peu du jaune verdâtre au brun très clair, en même temps que l'on constate un dégagement d'acide carbonique.

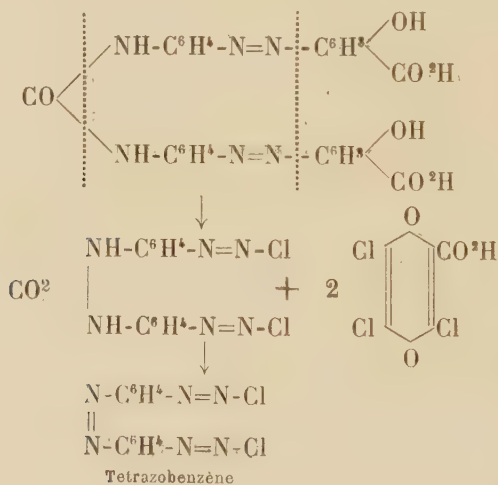
Quand on a un excès persistant d'hypochlorite, on obtient d'une part un produit brun clair, doué d'une odeur

âcre, quinonique, que nous avons identifié, par réduction, à la quinone carboxylée, composé déjà obtenu à partir du *Jaune anthracène RN*, et, d'autre part, une liqueur jaune contenant un diazoïque.

Celui-ci, décomposé par la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique, fournit, par épuisement à l'alcool du résidu solide de l'opération et par plusieurs cristallisations, un produit brun rouge, fondant à 183°, que nous avons identifié avec le p. dichlorazobenzène. Voici les résultats du dosage d'azote :

	Azote %
Calculé pour : $C^{12}H^8N^2Cl^2$	28,28
Trouvé.....	28,06

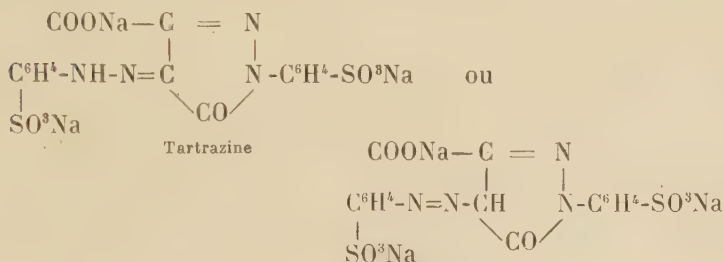
Il est probable que l'hypochlorite en milieu acide décompose comme suit la molécule de jaune solide diamine 3 G.



DERIVÉS DE LA PYRAZOLONE

Tartrazine :

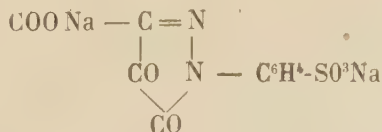
Nous avons voulu compléter cette étude en examinant si les azoïques gras dérivés de la pyrazolone fournissent la même réaction que les azoïques aromatiques et, pour cela, nous avons examiné l'action de l'hypochlorite de soude sur la Tartrazine en milieu acide :



Dans ces conditions, vers 0°, l'absorption du chlore est rapide, mais on n'arrive pas à une décoloration totale; il y a lieu de remarquer, au cours de l'opération, un dégagement net d'acide carbonique.

On obtient ainsi une liqueur jaune pâle où nous avons caractérisé la présence de l'acide diazosulfanilique. Cette liqueur, par un excès de bisulfite de soude vers 30°, se recolore et le produit présente toutes les caractéristiques de la tartrazine. Le noyau pyrazolique a donc sans doute résisté à l'oxydation.

Pour le vérifier, nous avons préparé la pyrazolone, qui constitue la première phase de la préparation de la tartrazine :

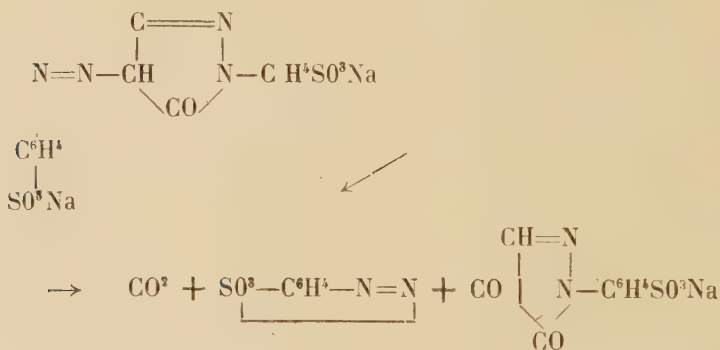


et avons fait agir sur elle l'acide hypochloreux qui produit un dégagement d'acide carbonique, mais il n'y a ni décoloration ni dégagement d'azote; il est donc vraisemblable que le noyau pyrazolique résiste.

Nous avons enfin titré le diazoïque formé par dégagement de l'azote diazoïque. Pour cela, nous avons opéré sur 0 gr. 534 de Tartrazine pure, soit 1/1.000 de molécule qui doit libérer théoriquement 22 cc. 4 d'azote. Nous avons trouvé :

	22°-749 ^{mm}	soit à	0°760 ^{mm}
essai 1	24 ^{cc} 5		22 ^{cc} 37
essai 2	25 ^{cc}		22 ^{cc} 89

Il est donc fort probable que la réaction a lieu comme suit :



CONCLUSIONS

De l'examen méthodique des produits qui prennent naissance dans l'action des hypochlorites sur les colorants précédemment cités, nous avons tiré les conclusions suivantes :

a) Les composés azoïques, qui ne renferment pas de groupements auxochromes comme l'azobenzène et l'azotoluène, résistent à l'action oxydante à froid de l'eau de Javel en milieu acide.

b) Tous les colorants azoïques que nous avons expérimentés, quelle que soit leur condensation ou les substitutions qu'ils renferment se scindent à la soudure de l'azote du dérivé azoïque la plus rapprochée du noyau renfermant l'auxochrome aminé ou phénolique, en régénérant le dérivé diazoïque initial, en même temps qu'il y a oxydation et chloruration du résidu d'amine ou de phénol. On obtient ainsi des produits de composition variable, suivant la nature des subsistants de cette amine ou de ce phénol.

c) Dans le cas des aminoazoïques, si l'amine copulée est primaire, comme avec l'aminoazobenzène, il se forme de la quinone et du chloranile; mais, si l'amine est tertiaire comme dans l'Orangé III, il y a en outre dégagement de l'amine grasse alcoylée. La réaction est moins simple avec la diphénylamine; dans le cas de l'orangé IV, l'amine donne naissance à des produits complexes d'oxydation, sans formation de quinones, mais avec production d'une petite quantité de diphényle.

Enfin, dans le cas des métadiamines, comme avec la *Chrysoïdine*, on obtient vraisemblablement une quinone aminée ou un dérivé triazolique.

d) Avec les oxyazoïques, le résidu phénolique donne naissance à du *chloranile*, s'il s'agit d'un monophénol, comme avec la *tropéoline*; il se forme vraisemblablement une hydroquinone chlorée dans le cas d'un diphénol, comme avec la *chrysoïne*; on obtient une α naphtoquinone chlorée, si l'oxydation porte sur un résidu d' α naphtol, comme pour l'*orangé I*; enfin, une dihydroxy β naphtoquinone avec l'*orangé II* ou le β naphtol remplace l' α naphtol de l'*orangé I*.

Quand le phénol renferme un ou plusieurs groupes sulfoniques, il se forme des quinones sulfoniques (mono ou poly).

e) Les azoïques pour mordants, tels que le *jaune anthracène RN*, qui renferme un groupement nitré dans la molécule de l'amine diazotée et un groupement carboxylé dans le phénol copulé, donnent la réaction générale et on obtient le diazoïque de la paranitraniline en même temps qu'une trichloroquinone carboxylée.

f) Les polyazoïques dérivés des aminoazoïques diazotés régénèrent les diazoïques ayant servi à leur préparation et les résidus d'amines ou de phénols qui leur sont copulés donnent naissance à des produits d'oxydation analogues à ceux que l'on obtient à partir des monoazoïques.

g) Les polyazoïques tertiaires, tels que le *Jaune solide diamine 3 G*, qui proviennent de la soudure de deux molécules d'azoïques par un résidu d'urée, donnent, en même temps que la réaction générale des azoïques, un dégagement de CO_2 et soudure des deux azotes de l'urée; le dérivé tétraazoïque du diamidoazobenzène prend ainsi naissance.

h) Les polyazoïques provenant de diamines se comportent comme les monoazoïques. Il y a régénération du dérivé tétrazoïque de la diamine initiale et formation de produits d'oxydation analogues à ceux que nous avons déjà signalés pour les monoazoïques.

i) Les dérivés de la pyrazolone, tels que la tartrazine, sont scindés en diazoïque et en pyrazolone; cette dernière résiste à l'oxydation.

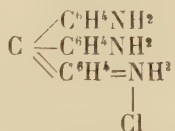
TROISIÈME PARTIE

Action des hypochlorites alcalins en milieu acide, sur les matières colorantes dérivées du Di et du Triphénylméthane

Dans le cas des colorants dérivant du di et du triphénylméthane, nous nous sommes heurtés à des réactions très compliquées que nous n'avons pu élucider.

En effet, les colorants de ces groupes présentent, sur leur carbone méthanique et sur les atomes d'azote aminés contenus dans leur molécule, des points très sensibles à l'action des oxydants. Aussi, les hypochlorites alcalins réagissent très violemment sur les solutions acides des matières colorantes de ces deux groupes, avec production d'une grande quantité de chaleur. On obtient finalement une masse réactionnelle fortement goudronneuse d'où il est très difficile d'extraire les produits de la réaction.

De plus, ceux-ci réagissent les uns sur les autres; c'est ainsi qu'en épuisant les produits de réaction de la parafuchsine



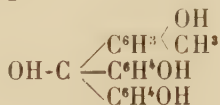
Parafuchsine

à l'alcool, il se produit une effervescence extrêmement vive et on obtient, en définitive, des produits colorés, insolubles

dans l'eau, bleu violacé, comparables aux *bakélites* (insensibilité aux divers agents chimiques).

Il y a donc eu vraisemblablement condensation des produits de désagrégation.

Pour l'*acide rosolique*,

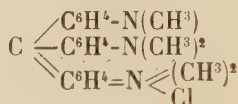


Acide rosolique

nous avons eu une réaction analogue.

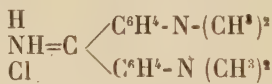
Toutefois, il convient de remarquer que si ces réactions sont très vives elles ne sont accompagnées d'aucun dégagement gazeux et il n'y a ni libération d'azote, ni d'acide carbonique.

On retrouve toutefois l'azote aminé quand il y en a dans le molécule du colorant, soit sous forme d'ammoniaque, comme avec la parafuchsiné, soit sous forme de diméthylamine, comme avec le violet cristallisé,



Violet cristallisé

ou avec l'auramine



Auramine O

En résumé, les colorants de la classe du di et du triphénylméthane donnent lieu, avec les hypochlorites alcalins en milieu acide, à des réactions complexes qui se traduisent vraisemblablement par la libération de l'azote aminé d'une partie de la molécule et par condensation de l'autre partie, condensation produisant d'autres produits colorés, sans doute à poids moléculaire élevé, comparables aux *bakélites*.

CONCLUSIONS GÉNÉRALÉS

De l'examen du travail précédent, on peut dégager les faits suivants :

1° L'acide hypochloreux agit sur les phénols et naphtols nitrés, d'abord comme chlorurant, puis comme oxydant.

2° Le groupement aminé, quand il se trouve dans un noyau benzénique où sont substitués des groupements nitrés, résiste à l'action oxydante de l'acide hypochloreux, tandis que les phénols correspondants sont attaqués.

L'auxochrome aminé est donc plus stable, vis-à-vis de l'oxydation, dans ce cas particulier, que l'auxochrome phénolique.

3° Les dérivés azoïques, quelle que soit la forme de la chaîne et la nature des substituants, donnent la même réaction générale avec l'acide hypochloreux.

4° Cette réaction se traduit par une régénération du diazoïque initial, en même temps qu'il y a oxydation et chloruration du résidu d'amine ou de phénol copulé.

Cette réaction du diazoïque ayant servi à la préparation de la matière colorante considérée, peut être employée avec succès en analyse pour l'identification des matières colorantes azoïques, car un dérivé diazoïque est toujours facile à caractériser, soit par les couleurs qu'il donne en se copulant, soit par la transformation en dérivé chloré au moyen de la poudre de cuivre et de l'acide chlorhydrique.

5° Dans le cas des colorants dérivés de l'aminoazobenzène diazoté, la réaction obtenue confirme les propriétés de la chaîne $R - N = N - R' - N = N -$ qui est surtout

remarquable par sa grande stabilité et la facilité avec laquelle elle réagit comme un corps unique.

6° Les polyazoïques se comportent exactement comme les monoazoïques.

7° La réaction de l'acide hypochloreux sur la Tartrazine est un argument de plus en faveur de la formule azoïque, qui permet d'envisager la Tartrazine comme un azoïque provenant de l'action d'un dérivé diazoïque sur un pyrazolone.

8° Enfin, l'action de l'acide hypochloreux sur les oxyazoïques constitue un nouveau procédé de préparation de dérivés quinoniques.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	9
-----------------------	---

PREMIERE PARTIE

Généralités et Mode opératoire.	11
I. — Mononitrophénols (para et ortho).	13
II. — Dinitrophénol.	15
III. — Trinitrophénol.	17
IV. — Dinitro α naphтол.	19
V. — Dinitro α naphтол sulfonique.	21
VI. — Amines nitrées.	24
VII. — Conclusions.	27

DEUXIEME PARTIE

Généralités et Mode opératoire.	29
I. — Azoïques non colorants.	31
II. — Monoazoïques.	31
a) Aminoazoïques;	
b) Oxyazoïques.	
III. — Azoïques pour mordants.	32
IV. — Polyazoïques dérivés des aminoazoïques.	32
V. — Polyazoïques dérivés des diamines.	33
a) De la benzidine;	
b) Du diamidostilbène.	
VI. — Polyazoïques dérivés de la pyrazolone.	33
VII. — Conclusions.	65

TROISIEME PARTIE

Matières colorantes du di et triphénylméthane.	69
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	71

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LE MERCERISAGE

Lu et accepté :
Les Membres du Jury :
L. MEUNIER,
F. COUTURIER,
A. SEYEWETZ.

Vu et approuvé :
*Le Doyen de la Faculté
des Sciences :*
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :
Lyon, le 19 Mai 1927
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
J. GHEUSI.

